Ueber

die Sulfurierung des m-Nitrotoluols

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Würde

eines

Doktors der technischen Wissenschaften

der

Königl. bayer. technischen Hochschule München

vorgelegt von

Max Herrmann

aus Schesslitz (Obfr.)

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Dezember 1901.

Bamberg

Linotype-Druck der Handels-Druckerei.

Ueber

die Sulfurierung des m-Nitrotoluols

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Würde

eines

Doktors der technischen Wissenschaften

der

Königl. bayer. technischen Hochschule München

vorgelegt von

Max Herrmann

aus Schesslitz (Obfr.)

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Dezember 1901.

Bamberg

Linotype-Druck der Handels-Druckerei.

„Von der technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation."

Referent: Prof. Dr. Schultz,
Korreferent: Prof. Dr. Lipp.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Königl. bayer. technischen Hochschule München ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Prof. Dr. Schultz für sein liebenswürdiges Entgegenkommen und unterstützendes Interesse und Herrn Privatdozent Dr. Rohde für seine äusserst wertvollen Ratschläge, womit er mir in liebenswürdigster Weise an die Hand ging, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

München, im August 1901.

Der Verfasser.

Einleitung.

Während die Sulfosäuren des o- und des p-Nitrotoluols eingehend studiert sind, existieren über die Einführung der Sulfogruppe in das m-Nitrotoluol nur ganz wenige dürftige Angaben von Beilstein und Kuhlberg.[1])

Ich nahm mir deshalb vor, die Sulfurationsprodukte des m-Nitrotoluols näher zu untersuchen, zumal ich, ebenso wie Beilstein und Kuhlberg, beobachtet hatte, dass bei der Sulfurierung des m-Nitrotoluols, die ich gelegentlich einer Prüfung der Isomeren der p-Nitrotoluol-o-sulfosäure auf Stilbenbildung vorgenommen hatte, nicht nur eine, sondern verschiedene Säuren entstehen.

Beilstein und Kuhlberg hatten die Sulfurierung des m-Nitrotoluols durchgeführt, indem sie dasselbe einige Tage lang mit etwa der vierfachen Menge rauch. Schwefelsäure digerierten.

Nachdem der Prozess beendet war, hatten sie das entstandene Säuregemisch mit Wasser verdünnt und mit einem Ueberschuss von Bariumkarbonat versetzt. Aus dem Filtrat war dann das Bariumsalz der m-Nitrotoluolsulfosäure in Warzen auskrystallisiert. Ausser

---

[1]) A. 155. 27.

dem Bariumsalz haben Beilstein und Kuhlberg dann noch weiter ein Bleisalz hergestellt; Angaben über die freie Säure machen sie dagegen nicht.

Durch Reduktion ihrer Nitrosäure mit Schwefelammonium erhielten sie die entsprechende m-Amidotoluolsulfosäure, von der sie folgende Beschreibung entwerfen: Einmal aus der wässerigen Lösung auskrystallisiert, löst sie sich nur sehr schwer in kaltem Wasser, und die siedend gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten nur einen geringen Teil der gelösten Säure ab. Aus der konzentrierten Lösung ihrer Salze fällt sie auf Zusatz von Salzsäure nicht sofort aus, sondern man muss zum Kochen erhitzen, gut umrühren und eventuell wiederholt eindampfen und lösen, bis sich die Säure krystallisiert abscheidet.

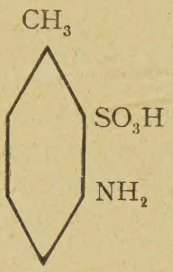
Man erhält sie dann in kleinen, glänzenden, farblosen Nadeln, die wasserfrei sind.

Ausser dieser Angabe finden sich in der Litteratur über Sulfonsäuren des m-Toluidins noch folgende Angaben niedergelegt.

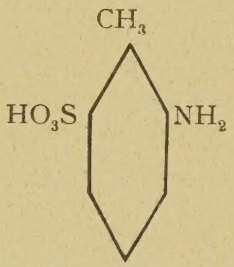
Lorenz[1]) hatte durch Erhitzen von m-Toluidin mit rauch. Schwefelsäure auf 160—175° eine m-Toluidinmonosulfosäure neben einer m-Toluidindisulfosäure erhalten und durch Krystallisation aus Wasser die in Lösung bleibende m-Toluidindisulfosäure von der m-Toluidinmonosulfosäure getrennt. Durch Zurückführung der letzteren auf die o-Toluolsulfosäure auf dem üblichen Wege über die Diazoverbindung konnte er nachweisen, dass die Sulfogruppe in seiner Amidosäure in der Orthostellung zur Methylgruppe sich befindet, so dass also der

[1]) A. 172, 185.

Amidosäure entweder die Konstitution einer m-Toluidinsulfosäure von der Form:

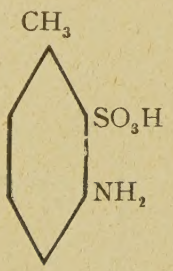


oder die Konstitution einer m-Toluidinsulfosäure der Form:



zukommt.

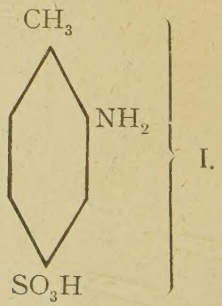
Die von Lorenz selbst aufgestellte Behauptung, dass seine Säure eindeutig der Formel



entspreche, muss dagegen als verfrüht bezeichnet werden, da er in keiner Weise begründet, dass auch zur Amidogruppe die Sulfogruppe in Orthostellung steht.

Was die physikalischen Eigenschaften der von Lorenz erhaltenen m-Toluidinmonosulfonsäure angeht, so war dieselbe ursprünglich beim Verdünnen des Sulfurationsproduktes als grauweisse Masse zur Abscheidung gekommen, aber durch Umkrystallisieren aus Wasser und Reinigen mittelst Tierkohle schliesslich in kleinen, durchsichtigen, harten rhombischen Tafeln von Lorenz gewonnen worden. Die m-Toluidindisulfosäure hat Lorenz nicht im reinen Zustand erhalten, da sich beim Zersetzen ihres Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff ein Gemenge der Di- mit der Monosulfonsäure ergab.

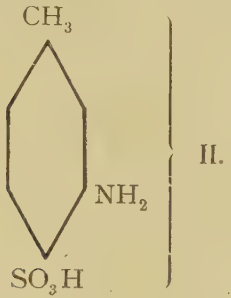
Eine weitere Toluidinsulfosäure wurde von Hayduck[1]) durch Nitrierung der 2 Brom 4 Toluolsulfosäure, darauffolgende Reduktion der Nitrogruppe und Ersatz des Broms durch Wasserstoff gewonnen und in scharf ausgeprägten, büschelförmig vereinigten, mikroskopischen krystallwasserhaltigen Nadeln erhalten, die in Wasser und Weingeist schwer löslich waren und ihr Krystallwasser langsam über conc. Schwefelsäure abgaben. Diese Säure kann ihrer Entstehung nach a priori sowohl die Konstitution einer o-Toluidin-p-sulfosäure von der Form:



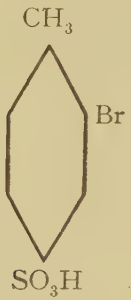
I.

[1]) A. 174. 350.

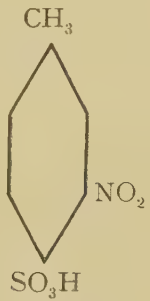
wie einer m - Toluidin - p - sulfosäure der Form:



zukommen, wie ein Blick auf die Formel

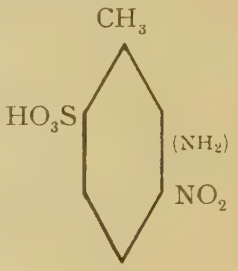


der o - Bromtoluol - p - sulfosäure sofort zu erkennen gibt. Da aber die Säure von Hayduck ihren Eigenschaften nach völlig von der ersteren Säure (I) verschieden ist, so ist für sie die Konstitution II festgelegt und einer Sulfosäure des m - Nitrotoluols, welche sich in diese Säure überführen liesse, käme mithin die Konstitution

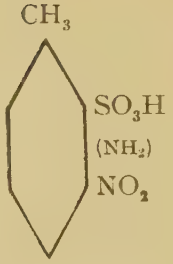


zu.

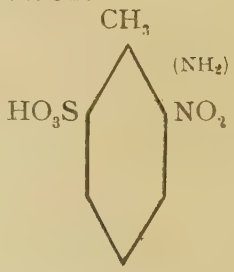
Den erwähnten Nitro- und Amidotoluolsulfosäuren schliessen sich eventuell eine Nitro- und Amidosäure an, die Pagel[1]) aus der Paraamidoorthosulfotoluolsäure durch Nitrierung, Elimination der Amidogruppe und Reduktion der Nitrogruppe mittelst Schwefelammonium erhalten hat, von denen es aber fraglich ist, schon ihrer Entstehung nach, ob ihnen die Konstitution:



die Konstitution:



oder die Konstitution:



zukommen.

---

[1]) A. 176. 304.

Aus dem Ganzen ist daher ersichtlich, dass nur eine m-Toluidinsulfosäure und noch gar keine m-Nitrotoluolsulfosäure ihrer Konstitution nach bisher sicher bekannt sind.

Experimenteller Teil.

Sulfurierung von m-Nitrotoluol.

Von Kahlbaum bezogenes reines m-Nitrotoluol, dessen Reinheit sich daraus ergab, dass es im Kältegemisch erstarrte und bei + 16° wieder schmolz, wurde solange mit dem vierfachen Gewichte rauch. Schwefelsäure von 19% Anhydridgehalt im Oelbade auf 120° erhitzt, bis eine Probe in Wasser sich vollständig klar löste.

Nach ca. 4 Stunden war dieser Punkt erreicht. Der Versuch, das Natriumsalz dieser Sulfosäure durch Eintragen in gut gekühlte, gesättigte Kochsalzlösung herzustellen, glückte wegen der Leichtlöslichkeit des Natriumsalzes nicht, und es wurde daher auf das Bariumsalz, da es schwerer löslich und sehr krystallisationsfähig ist, zurückgegriffen, wie das auch Beilstein und Kuhlberg gethan haben.

Zu diesem Zwecke wurde das ganze Sulfurierungsgemisch in Wasser gegossen und unter Aufkochen mit Bariumkarbonat abgestumpft. Dann wurde von ausgeschiedenem Bariumsulfat und überschüssigem Bariumkarbonat abgesaugt, der Rückstand noch wiederholt mit Wasser ausgekocht und die vereinigten

Filtrate bis zur Krystallhaut eingedampft. Die nach dem Erkalten abgeschiedene, undeutlich warzenförmige Krystallisation konnte ich durch wiederholte fractionierte Krystallisation in ein in fettglänzenden und durch Spuren von Farbstoff braun gefärbten Blättchen krystallisierendes Produkt und in leichter lösliche Warzen zerlegen.

Die Blättchen enthalten Krystallwasser, das zwar nicht im Exsiccator, wohl aber beim Erhitzen auf 110° abgegeben wurde.

0,9736 g Substanz verloren hierbei
0,0420 g H_2O entsprechend 4,3 % H_2O

Dass die Substanz jedoch nicht den gesammten Wassergehalt abgibt, wie das öfter bei Salzen von Sulfosäuren vorkommt, darf man wohl daraus schliessen, dass das gefundene Wasser mehr als 1 und weniger als 2 Molekülen entspricht und ferner aus dem Umstande, dass bei der Bariumbestimmung des Bariumsalzes viel zu wenig Bariumsulfat erhalten wurde. Trotzdem steht fest, dass wir es mit dem Bariumsalz einer m-Nitrotoluolmonosulfosäure zu thun haben; denn die durch Reduktion daraus erhaltene Toluidinsulfosäure ist durch ihre Analysen unwiderleglich als Monosulfosäure charakterisiert.

Aus dem

Bariumsalz

wurde durch Fällen mit Kaliumkarbonatlösung und Eindampfen des Filtrats zur Krystallisation das

Kaliumsalz

in langen Nadeln erhalten, die weder beim Stehen im Exsiccator noch beim Erhitzen auf 110° an Gewicht verlieren.

Das

Ammoniumsalz,

das analog dem Kaliumsalz durch Fällen des Bariumsalzes mit Ammoniumkarbonat hergestellt wurde, krystallisiert ebenfalls in Nadeln.

Aus dem Kaliumsalz suchte ich durch doppelte Umsetzung noch andere Salze zu gewinnen, z. B.

mittelst	Cuprinitrat	das	Kupfersalz
„	Bleiacetat	„	Bleisalz
„	Cadmiumnitrat	„	Cadmiumsalz
„	Calciumchlorid	„	Calciumsalz
„	Merkurinitrat	„	Quecksilbersalz
„	Silbernitrat	„	Silbersalz.

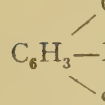
Es krystallisierten zwar auch überall schöne nadelförmige Produkte aus den Lösungsgemischen, doch ergab sich bei der Prüfung durch die betreffenden Gruppenreagensien, dass nur unverändertes Kaliumsalz vorlag. Hingegen konnte ich aus dem Kaliumsalz mit Chlorbarium das Bariumsalz wieder erhalten. Es kam in weissen Blättchen zur Abscheidung und unterschied sich schon dadurch von den anderen Krystallisationen. Mit Schwefelsäure entstand ein weisser Niederschlag von Bariumsulfat. Dass das Bariumsalz sich im Gegensatz zu den anderen vorher aufgezählten Salzen bei der Einwirkung von Chlorbarium auf das Kaliumsalz gebildet hat, kann wohl nur in seiner Schwerlöslichkeit begründet sein. Versuche mit dem o-nitrotoluolsulfosauren Natrium ergaben analoge Resultate.

Ein gutes Charakterisierungs-Mittel für Sulfosäuren bilden die Sulfochloride. Ich habe daher bei den von mir erhaltenen Sulfosäuren stets auch diese Derivate dargestellt.

Zur Herstellung des Toluolsulfo-Chlorids der vorliegenden m-Nitrotoluol-sulfosäure (I) verfuhr ich in folgender Weise: Das durch Erhitzen im Thermostaten sorgfältig bei 110° getrocknete Kalisalz wurde mit der 1½fachen Menge Phosphorpentachlorid innig gemischt und bei aufgesetztem Chlorcalciumrohr ¼ Stunde lang auf lebhaft siedendem Wasserbad erhitzt. Nach dem Versetzen mit Wasser schied sich ein gelbes Oel ab, das nach und nach fest wurde. Aus Aether, unter Zusatz von Petroläther bis zur Trübung, umkrystallisiert, resultierten farblose, glasglänzende, rhombische Tafeln vom Sm.P. 61°.

Eine Chlorbestimmung nach Carius ergab bei Anwendung von 0,1355 g Substanz 0,1817 g Chlorsilber.

Berechnet für: Gefunden:



$C_6H_3(CH_3)(NO_2)(SO_3H) = C_7H_6NSO_4\,Cl$:

Cl = 14,8 % 14,7 %

Ein weiteres, sehr geeignetes Mittel zur Charakterisierung der Sulfosäuren bilden die Sulfamide, die man erhält, wenn man die Sulfochloride mit Ammoniumkarbonat erwärmt.

Um daher meine m-Nitrotoluolsulfosäure noch näher zu charakterisieren, verrieb ich das Sulfochlorid derselben innig mit Ammoniumkarbonat und erwärmte das Gemisch bis zum Verschwinden des Geruchs nach Säurechlorid mit einer kleinen Flamme. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in warmem Wasser gelöst und filtriert. Beim Abkühlen krystallisiert dann aus der Lösung das Sulfamid in farblosen,

zu Büscheln vereinigten Nadeln, die den S. P. 163° zeigen. Aus Alkohol krystallisiert das Produkt in denselben Formen.

0,1580 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 18,5 ccm feuchten Stickstoff bei 714,5 mm Barometerstand und 20,5° C.

Berechnet für C_7H_6 (NO_2) $(SO_2\ NH_2)$ = $C_7H_8N_2O_4S$	Gefunden:
N = 12,96 %	12,62 %

* * *

Darstellung der freien m-Nitrotoluolsulfosäure (I).

Zu diesem Zwecke wurde das Bariumsalz der Säure, nachdem es bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war, mit der entsprechenden Menge Normal-Schwefelsäure zersetzt. Von dem ausgeschiedenen Bariumsulfat wurde abfiltriert und das Filtrat auf ein gewisses Volumen eingedampft. Da aber die Säure hierbei noch nicht zur Abscheidung kam, dampfte ich weiter bis zur Syrupdicke ein und erhielt nunmehr eine krystallinische Abscheidung, die nach dem Abnutschen und Trocknen auf einem Porzellanteller die freie m-Nitrotoluolsulfosäure in Form einer schön weissen, aus mikroskopischen Nädelchen bestehenden Substanz ergab. Die Säure schmilzt bei 151° und verkohlt gleich darauf. In Alkohol ist sie leicht löslich, jedoch unlöslich in Aether und in Ligroin. Sie enthält Krystallwasser, das sie schon beim Stehen über Schwefelsäure verliert.

1,8097 g Substanz verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0,1948 g H_2O

entsprechend 10,7 %.

1,3521 g Substanz verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0,1162 g H_2O

entsprechend 10,7 % H_2O, entspricht 1½ Mol. H_2O.

0,2117 g der entwässerten Substanz gaben mit konz. Salpetersäure oxydiert und mit Chlorbarium gefällt 0,2303 g $BaSO_4$.

Berechnet für: $C_7H_7NSO_5$:	Gefunden:
S. = 14,7 %	14,9 %

Die eben beschriebene m - Nitrotoluolsulfosäure (I) ist, wie schon in der Einleitung angedeutet wurde, nicht das einzige Produkt der Sulfurierung des m - Nitrotoluols, sondern man erhält aus den Mutterlaugen des in Blättchen sich abscheidenden Bariumsalzes dieser Säure noch ein zweites Produkt, das aus Warzen von undeutlichem Aufbau besteht und in seinen zuerst auskrystallisierenden Anteilen schwarzbraun gefärbt ist, während die später auskrystallisierenden Anteile gelb sind.

Wie ich vorgreifend erwähnen will, besteht dieses Produkt aus einem Gemisch, in welchem als Hauptbestandteile die Bariumsalze zweier weiterer Monosulfosäuren des m-Nitrotoluols nachgewiesen werden konnten. Während aber die Isolierung dieser Barytsalze ausserordentlich schwierig ist, und nur durch lang fortgesetzte fractionierte Krystallisation gelingt, ist es verhältnismässig leicht, die entsprechenden Kaliumsalze rein zu erhalten. Führt man nämlich das Gemisch der Barytsalze durch doppelte Umsetzung mit Kaliumkarbonatlösung in die Kaliumsalze über, so krystallisieren sie beim Eindampfen des Filtrats vom Barium-

barbonat neben ziemlich grossen, durch Spuren von verunreinigendem Farbstoff rosa gefärbten, rhombischen Tafeln weisse undeutlich zusammengesetzte Warzen aus, von denen sich die Tafeln durch Auslesen bezw. indem man die Warzen von den Tafeln abschlemmt, ziemlich glatt trennen lassen. Durch Umkrystallisieren aus Wasser werden die Tafeln, die ich als Kaliumsalz der m-Nitroluolsulfosäure (II) bezeichnen will, völlig rein erhalten, da sie schwerer löslich sind, als die Warzen. Aus dem letzteren konnten durch öfteres Umkrystallisieren aus Wasser Büschel feiner weisser Nadeln erhalten werden, die das Kaliumsalz einer dritten m-Nitrotolulssulfoäure repräsentieren. Diese Säure bezeichne ich in der Folge als m-Nitrotoluolsulfosäure (III).

* * *

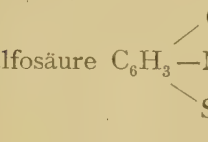
Das in Tafeln krystallisierende Kaliumsalz der m-Nitrotoluolsulfosäure II ist, wie oben erwähnt wurde, zunächst rosa gefärbt; doch kann das färbende Prinzip beseitigt werden, wenn man die Lösung des Salzes mit einigen Tropfen Chlorbarium und sodann mit der zur Wiederausfüllung des Bariums ausreichenden Menge Kaliumkarbonatlösung versetzt. Es reisst dann der entstehende Niederschlag von Bariumkarbonat allen Farbstoff mit nieder, so dass beim Eindampfen des Filtrats vom Bariumkarbonat das Kaliumsalz nun völlig farblos erhalten wird. Es enthält Krystallwasser, das es vollständig beim Stehen über Schwefelsäure abgibt. Beim Erhitzen auf 110° ist ein weiterer Gewichtsverlust nicht zu bemerken.

0,4743 g Substanz verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0,0311 g H_2O.

Eine Kaliumbestimmung des entwässerten Salzes ergab folgendes Resultat:

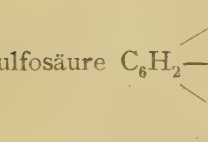
0,4773 g der Substanz gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0,1146 g K_2SO_4.

Berechnet für Gefunden



Monosulfosäure $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(SO_3K)$

K = 15,3% 14,6%



für Disulfosäure $C_6H_2(CH_3)(NO_2)(SO_3K)_2$

K = 20,9%

„ $C_6H_3(CH_3)(NO_3 . H_2O)(SO_3K)$

H_2O = 6,51% 6,59%

Die Analyse beweist also, dass wir es mit einer m-Nitrotoluolmonosulfosäure zu thun haben.

Das Bariumsalz der m-Nitrotoluolsulfosäure (II) wurde aus dem Kaliumsalz durch doppelte Umsetzung mit Chlorbarium rein erhalten. Es krystallisiert in weissen Warzen von undeutlichem, radialem Aufbau.

Von der Darstellung anderer Salze musste Abstand genommen werden, da zu wenig Material vorhanden war. Es wurden nämlich aus 100 g m-Nitrotoluol beiläufig nur 5 g Kalisalz der m-Nitrotoluolsulfosäure II erhalten.

Darstellung des Sulfochlorids.

Das bei 110° getrocknete Kalisalz wurde mit der 1½fachen Menge Phosphorpentachlorid gemischt und ¼ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser blieb ein gelbes Oel zurück, das ziemlich schnell erstarrte. Aus Aether-Petroläther umkrystallisiert, resultierte die Verbindung in farblosen, strahlich krystallisierten Fragmenten vom SmP. 54.

Aus dem Sulfochlorid wird leicht das

Sulfamid.

erhalten, indem man das Sulfochlorid mit Ammoniumkarbonat in einer Reibschale mischt und mit einer kleinen Flamme so lange erwärmt, bis der Geruch nach Sulfochlorid verschwindet. Wenn man das Gemisch dann mit Wasser kocht und die Lösung filtriert, fällt das Sulfamid aus dem Filtrat in Form weisser Nädelchen heraus, die den Sm.P. 158° zeigen.

* * *

Die m-Nitrotoluolsulfosäure III kann sowohl in Form ihres Kaliumsalzes wie ihres Bariumsalzes isoliert werden. Das erstere erhält man, wie S. 17 u. 18 angegeben, wenn man die von den rhombischen Tafeln des m-nitrotoluolsulfosauren Kaliums II mechanisch getrennten Warzen wiederholt aus Wasser umkrystallisiert. Es bildet Büschel feiner weisser Nadeln, die krystallwasserfrei sind.

Das

Bariumsalz

kann erhalten werden, indem man die von Bariumsalz I getrennten Warzen, die die Bariumsalze der m-Nitrotoluolsulfosäure II und der

m - Nitrotoluolsulfosäure III enthalten (vgl. Seite 18), einer vielfach fortgesetzten Krystallisation unterwirft. Es krystallisiert in undeutlich aufgebauten weissen Warzen, die sowohl beim Stehen im Exsiccator als auch beim Erhitzen auf 110° einen Gewichtsverlust nicht erleiden. Trotzdem scheint das Bariumsalz Wasser zu enthalten, da wie beim Bariumsalz der m - Nitrotoluolsulfosäure I die Bariumbestimmung erheblich weniger Barium ergab, als die Theorie verlangt und die Analyse der entsprechenden Toluidinsulfosäure unzweifelhaft beweist, dass die Säure die Konstitution einer Monosulfosäure besitzt.

Das Ammoniumsalz,

das ich aus dem Bariumsalz durch wechselseitige Umsetzung mit Ammoniumkarbonat erhielt, krystallisiert in Nadeln.

Zur

Darstellung des Sulfochlorids

wurde wie früher das durch Erhitzen auf 110° vollständig getrocknete Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid gemischt und ¼ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Auf Zusatz von Wasser fällt dann ein gelbes Oel aus, das nach und nach in den festen Aggregatszustand übergeht und aus Aether unter Zusatz von Petroläther in farblosen rhombischen Prismen vom Sm.P. 61° krystallisiert.

Das daraus in der üblichen Weise erhaltene

Sulfamid

krystallisiert aus seiner heissen wässerigen Lösung in feinen zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Sm. P. 164°.

Reduktion
der m-Nitrotoluolsulfosäure I.

Hierbei richtete ich mich hauptsächlich nach den Angaben von Engelhardt.[1]) Ich zerlegte das m-nitrotoluolsulfosaure Barium I mit der entsprechenden Menge Ammoniumkarbonat und dampfte die vom Bariumkarbonat abfiltriete Menge des Ammoniumsalzes auf dem Wasserbade bis zur Trockene ein. Das trockene Ammoniumsalz wurde in Ammoniak aufgelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff übersättigt und bis zum Verschwinden des Schwefelammoniumgeruchs eingekocht. Nach Zusatz von Wasser wurde dann die von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltriete Lösung mit Salzsäure versetzt, eingeengt und von dem nochmals ausgeschiedenen Schwefel kochendheiss abfiltriert.

Nachdem dann das rotbraun gefärbte Filtrat noch längere Zeit mit Tierkohle gekocht worden war, um es zu entfärben, wurde abermals filtriert und hierauf zur Krystallisation eingedampft. Beim Abkühlen schied sich dann die Säure in durchsichtigen oder undurchsichtigen, farblosen bis gelblich gefärbten Säulen von monoklinem Habitus aus, die sich aus Wasser gut umkrystallisieren lassen und auch etwas löslich in Alkohol sind. Die Säure ist krystallwasserfrei und kann bis 285° erhitzt werden, ohne zu schmelzen oder zu verkohlen. Die Analyse bestätigt das Vorliegen einer m-Amidotoluolmonosulfosäure:

1. 0,1925 g Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 0,3163 g CO_2 und 0,0858 g H_2O.

[1]) Z. 1869. 211

2. 0,2585 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 18,7 ccm feuchten Stickstoff bei 722 mm Barometerstand und 19,5° C.

3. 0,2308 g Substanz gaben bei einer Schwefelbestimmung nach Carius 0,2966 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_7H_9NSO_3$:	Gefunden:		
	I	II	III
C = 44,92%	44,81%		
H = 5,5%	5,7%		
N = 7,4%		7,9%	
S = 17,1%			17,5%

Von Salzen der erhaltenen m-Toluidinsulfosäure habe ich dargestellt das Natriumsalz, das Kaliumsalz, das Ammoniumsalz und das Bariumsalz.

Das

Natriumsalz

erhielt ich durch Lösen der freien Säure in der äquivalenten Menge Sodalösung. Doch ist dasselbe so leicht löslich, dass man, um dasselbe in fester Form zu erhalten, die Lösung bis zur Trockene eindampfen muss.

Dieselbe Leichtlöslichkeit zeigen das Kalium- und das Ammoniumsalz, die in analoger Weise wie das Natriumsalz erhalten werden. Aber auch das Bariumsalz ist äusserst leicht löslich. Dieses erhielt ich, indem ich die wässerige Lösung der m-Toluidinsulfosäure unter Aufkochen mit Bariumkarbonat abstumpfte, vom überschüssigen Bariumkarbonat abfiltrierte und die auf ein kleines Volumen eingedampfte Lösung im Exsiccator vollends eindunsten liess. Es resultierte dann in Form derber, zu Büscheln vereinigter Säulen von monoklinem Habitus.

Zurückführung der m-Toluidinsulfosäure I auf die zu Grunde liegende Toluolsulfosäure.

Die zu diesem Zwecke nötige Diazoverbindung im festen Aggregatszustand wird gewonnen, indem man nach dem allgemeinen Verfahren von Ascher[1]) die freie pulverisierte Amidosäure in absolutem Alkohol suspendiert und durch die Suspension unter Eiskühlung solange einen Strom von gasförmiger, durch Abkühlung möglichst von Wasserdämpfen befreiter salpetriger Säure leitet, bis sich eine Probe der äusserlich keine Veränderung erleidenden Säure beim Kochen mit Alkohol klar löst. Die so erhaltene Diazoverbindung, deren Bildung sich bei Anwendung von 5 g Amidosäure in etwa 2 Stunden vollzieht, zeigt, wie schon bemerkt, äusserlich kaum einen Unterschied von der zu Grunde liegenden Amidosäure; lässt sich aber, abgesehen davon, dass sie beim Kochen mit Alkohol unter Stickstoffentwicklung in Lösung geht und mit b-Naphtol unter Farbstoffbildung reagiert, von der m-Toluidinsulfosäure sogleich dadurch unterscheiden, dass eine Probe davon auf dem Platinblech momentan, aber ohne Detonation unter Zurücklassung einer sehr voluminösen Kohle verbrennt.

Um sie unter Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff in Toluolsulfosäure überzuführen, nimmt man, wie dies in analogen Fällen auch von Seiten anderer Autoren geschehen ist, das Erhitzen mit absolutem Alkohol am besten unter einem geringen Ueberdruck (320 mm) vor, da hierbei der Prozess bei weitem rascher verläuft. Ich benutzte hierzu die einfache Vorrichtung, dass ich auf den

[1]) A. 161. 7.

starkwandig gewählten Kolben, in dem ich die Zersetzung vornahm, einen Walter'schen Rückflusskühler aufsetzte und diesem ein doppelt rechtwinklich gebogenes Glasrohr anfügte, dessen abwärts gerichteter Schenkel unter eine Quecksilbersäule von 320 mm mündete. Die Zersetzung erfolgte in ca. zwei Stunden unter konstanter Stickstoffentwicklung und unter Rotfärbung der Lösung.

Nachdem der Prozess beendet war, wurde von kleinen Mengen der Diazotierung entgangener Amidosäure abfiltriert, die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt und mittelst Bariumkarbonat aus der freien Säure das Bariumsalz hergestellt, wobei die Rotfärbung verschwand. Aus der Lösung des Bariumsalzes wurde sodann durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure das Barium als Sulfat ausgefällt und aus der Lösung der freien Toluolsulfosäure sogleich das Kaliumsalz dargestellt, da ich zur Identifizierung der Toluolsulfosäure das hierfür besonders geeignete Sulfamid derselben darzustellen beschlossen hatte. Die Darstellung des Kaliumsalzes geschah, indem ich die von Bariumsulfat abfiltrierte Lösung der Toluolsulfosäure mit Kaliumkarbonat neutralisierte, nach dem Kochen mit Tierkohle zur Trockene eindampfte und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisierte; das Kaliumsalz wurde so in undeutlich krystallisierten Massen erhalten.

Darstellung des Toluolsulfochlorids und Amids.

Das Kalumsalz wurde bei 110° getrocknet und dann mit der 1½fachen Menge Phosphorpentachlorid innig gemischt. Nachdem ca. ¼ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt worden war, wurde nach dem Erkalten Wasser zugegeben, wobei das Sulfochlorid als

ein rotes Oel ausfiel, das wie bei der o- und m-Nitrotoluolsulfosäure nicht zum Festwerden gebracht werden konnte.

Zur Darstellung des Sulfamids wurde das Sulfochlorid mit etwa der 10fachen Menge Ammoniumkarbonat solange vorsichtig erhitzt, bis der Sulfochloridgeruch verschwunden war und dann die Reaktionsmasse mit kaltem Wasser ausgezogen. Hierbei geht alles in Lösung bis auf das Säureamid, das als zusammengebackene, weisse Masse zurückbleibt.

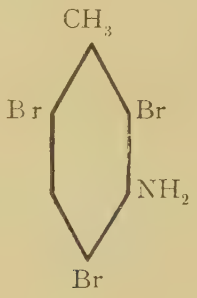
Krystallisiert man dasselbe aus Wasser um oder auch aus Alkohol, so erhält man es in feinen Nädelchen vom Sm.P. 153 °.

Da dieser Schmelzpunkt genau mit dem Schmelzpunkt des o-Toluolsulfamids übereinstimmt, während die Schmelzpunkte des m- und des p-Toluolsulfamids sehr erheblich davon abweichen,[1]) so kann die erhaltene Toluolsulfosäure nur die Orthosäure sein, die auch Lorenz[2]) erhielt und es sind daher die zu Grunde liegenden m-Toluidinsulfosäuren in beiden Fällen m-Toluidin-o-sulfosäuren. Wie sich nun aber, abgesehen von der verschiedenen Krystallform und den verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen beider Säuren, aus dem Verhalten derselben gegen überschüssiges Bromwasser ergibt, sind beide bestimmt verschieden. Während nämlich die Säure von Lorenz unter den angegegebenen Bedingungen einen flockigen aus mikroskopischen Nädelchen bestehenden Niederschlag

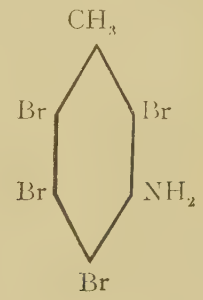
[1]) Vergl. Beilstein, 3. Aufl. II., pag. 131, 132.

[2]) Vergl. Einleitung und A. 172, 187, 188.

gibt, der nach geeigneter Reingung bei 101° schmilzt und das Tribromtoluidin der Form



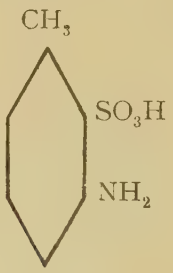
darstellt,[1]) bleibt die wässerige Lösung der von mir erhaltenen m-Toluidinsulfosäure auf Zusatz von überschüssigem Bromwasser völlig klar und liefert beim Verdampfen der Lösung zur Trockene und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol bromhaltige Nädelchen vom Sm.P. 224°, die zweifellos identisch sind mit dem von Neville und Winther [2]) dargestellten Tetrabromtoluidin der Konstitution:



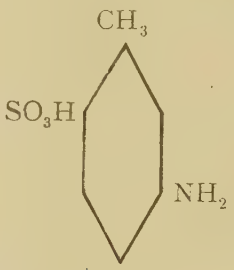
[1]) Vgl. Neville, Winther B. 13. 975.

[2]) B. 14. 419.

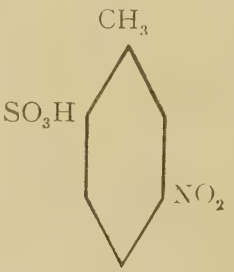
Kommt daher der Lorenz'schen m - Toluidin - o - sulfosäure wirklich die Konstitution



zu, wie Lorenz glaubt, so könnte meine m - Toluidin - o - sulfosäure nur die Formel



haben. Die beim Sulfurieren von m - Nitrotoluol entstehende m - Nitrotoluolsulfosäure I besässe dann also die Formel:



Reduktion der m - Nitrotoluolsulfosäure II.

Da die m - Nitrotoluolsulfosäure II nur in beschränkten Mengen entsteht, konnte für diesen Versuch nur wenig Ausgangsmaterial verwendet werden. Die Reduktion wurde ganz ähnlich, wie bei der m - Nitrotoluolsulfosäure I durchgeführt, indem ich zunächst aus dem Bariumsalz mittelst Ammoniumkarbonat das Ammoniumsalz herstellte, das zur Trockene eingedampfte Ammoniumsalz in konz. Ammoniak löste und dann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff die Nitrogruppe zur Amidogruppe reduzierte. Die durch Kochen vom Schwefelammonium befreite und vom Schwefel abfiltrierte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingeengt, kochend mit Salzsäure versetzt und hierauf noch einige Zeit mit Tierkohle gekocht, um die Lösung möglichst zu entfärben. Nach dem Abfiltrieren und Eindampfen schied sich die m - Toluidinsulfosäure in Form feiner Nadeln aus.

Diese Toluidinsulfosäure ist in Wasser leichter löslich als die schon beschriebene m - Amido - o - sulfo - toluolsäure, löst sich teilweise in Alkohol und fängt bei 240° an, zu verkohlen. Sie enthält Krystallwasser, das sie schon im Exsiccator vollständig abgibt, da auch bei stundenlangem Erhitzen bis auf 110° ein weiterer Gewichtsverlust nicht zu bemerken war.

0,1755 g Substanz verloren im Exsiccator 0,0129 g H_2O entspr. 7,3%.

Das Bariumsalz wurde durch Abstumpfen der Säure mit Bariumkarbonat erhalten. Es ist wie das der m - Toluidinsulfosäure I in Wasser sehr leicht löslich und konnte erst gewonnen werden, als die vom überschüssigen Bariumkarbonat abfiltrierte Lösung des Salzes bis nahe zur Trockene eingedampft war und

dann im Exsiccator vollends verdunsten gelassen wurde. Es bildet undeutliche Krystallkrusten.

Diazotierung der m-Toluidinsulfosäure und Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff.

Die Diazotierung wurde in der vorhin beschriebenen Weise mit salpetriger Säure durchgeführt, indem ich die fein pulverisierte Sustanz in absolutem Alkohol suspendierte und hierdurch einen kräftigen Strom salpetriger Säure leitete, die durch Kühlung möglichst von mitgeführtem Wasser und Salpetersäure befreit worden war. Obwohl scheinbar eine Veränderung nicht eintrat, war die Diazotierung doch schon nach kurzer Zeit beendigt, da beim Erhitzen einer Probe, am besten unter Druck sich alles mit Ausnahme von etwas beigemischtem Chlorammonium klar löste. Es wurde dann die Gesammtmenge der Diazoverbindung mit absolutem Alkohol in einem starkwandigen Kolben am Rückflusskühler unter einem Druck von 320 mm auf dem Wasserbade erwärmt, nach der Zersetzung der Diazoverbindung, die sich auch hier in kurzer Zeit vollzog, das verunreinigende Chlorammonium abfiltriert und im Filtrat mit Bariumkarbont aus der freien Säure das Bariumsalz hergestellt. Durch Zusatz von Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion wurde das Barium ausgefällt, das Filtrat mit Kaliumkarbonat neutralisiert, Tierkohle zugegeben und zur Trockene eingedampft. Aus absolutem Alkohol krystallisierte dann das Kaliumsalz der gebildeten Toluolsulfosäure in etwas gelblichen, undeutlichen Krystallen.

Darstellung des

Toluolsulfochlorids.

Dasselbe wurde aus dem bei 110° getrockneten Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid nach dem schon

öfters beschriebenen Verfahren dargestellt. Beim Aufnehmen der Reaktionsmasse mit Wasser blieb ein gelbes Oel zurück, das rasch fest wurde. Schon daraus erhellt, dass das Sulfochlorid der Toluol-p-sulfosäure

vorliegt, da das Toluol-o-sulfochlorid und das Toluol-m-sulfochlorid Oele sind. Wegen der geringen Menge des vorliegenden Toluolsulfochlorids und da noch das Sufamid gemacht werden sollte, musste ich indessen darauf verzichten, das Toluolsulfochlorid umzukrystallisieren.

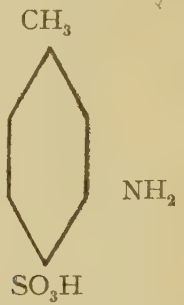
Das

Sulfamid,

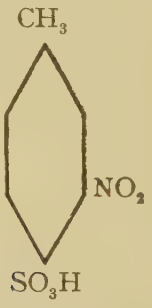
das aus dem Sulfochlorid mit Ammoniumkarbonat gewonnen wurde, krystallisiert in Nadeln. Es lag jedoch so wenig vor, dass es nicht mehr umkrystallisiert werden konnte und infolgedessen auch nicht mehr ganz den richtigen Sm.P. von 137 lieferte.

Aus der Uebereinstimmung jedoch, welche die Toluidinsulfosäure der Krystallform, dem Wassergehalt und den Salzen nach mit der von Hayduck beschriebenen hat und aus der Thatsache, dass das Toluolsulfochlorid der daraus erhaltenen Toluolsulfosäure fest ist, kann man mit voller Sicherheit darauf

schliessen, dass in der untersuchten Säure die m-Toluidin-p-sulfosäure von der Form:



vorlag. Es besitzt also die zu Grunde liegende m-Nitrotoluolsulfosäure die Konstitution:



Reduktion der m-Nitrotoluolsulfosäure III.

Dieselbe geschah wiederum nach der Methode von Engelhardt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung in die aus dem Bariumsalz der m-Nitrotoluolsulfosäure III mittelst Ammoniumkarbonat dargestellte Lösung des Ammoniaksalzes. Nachdem durch Einkochen das Schwefelammonium zerstört und vom Schwefel abfiltriert war, wurde die auf dem Wasserbade eingeengte Lösung heiss mit Salzsäure versetzt und dann zur Reinigung noch einige Zeit mit Tierkohle gekocht. Im Filtrat schied sich beim

Eindampfen die Säure als weisses, krystallinisches Pulver aus, das unter günstigen Bedingungen beim Umkrystallisieren aus Wasser in schönen farblosen rhombischen Tafeln erhalten wurde, die bisweilen auch schwach gelblich gefärbt sind.

Die Säure löst sich leicht in Natriumkarbonat unter Kohlensäureentwickelung, sehr schwer in Wasser, gar nicht in Alkohol. Sie ist von allen drei beschriebenen Toluidinsulfosäuren die am schwersten lösliche und krystallisiert zuerst heraus, wenn man die m-Nitrtoluolsulfosäuren, die beim Sulfurieren des m-Nitrotoluols entstehen, sofort reduziert. Sie enthält kein Krystallwasser, denn es war weder beim Stehen im Exsiccator noch beim Erhitzen auf 110° ein Gewichtsverlust nachzuweisen. Bei 285° fing die Säure an zu verkohlen.

0,2061 g Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 0,3395 g CO_2
und 0,1126 g H_2O

0,1643 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 11 ccm feuchten Stickstoff bei 733 mm Barometerstand und 19° C.

0,1647 g Substanz gaben mit Salpetersäure oxydiert und mit Chlorbarium gefällt 0,2121 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_7H_9NSO_3$:	I	II	III
C = 44,92 %	44,92		
H = 5,5 %	5,8		
N = 7,4 %		7,5	
S = 17,1 %			17,5

Salze der m-Toluidinsulfosäure III.

Das Kaliumsalz wurde aus der Amidosäure durch Absättigen mittelst Kaliumkarbonadlösung hergestellt. Es trat Kohlensäureentwicklung ein; jedoch war das Salz so leicht löslich, dass trotz grosser Konzentration nichts auskrystallisierte.

Das Natriumsalz und das Ammoniumsalz wurden analog mit Natriumkarbonat bezw. Ammoniumkarbonat hergestellt. Sie zeigen jedoch dieselben für die Charakterisierung ungünstigen Eigenschaften wie das Kaliumsalz.

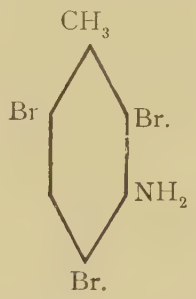
Das Bariumsalz wurde aus der Amidosäure durch Abstumpfen derselben mit Bariumkarbonat gewonnen. Im Filtrat schied sich beim Eindampfen, selbst auf ein sehr kleines Volum nichts aus. Als aber die Flüssigkeit im Exsiccator noch weiter eindunsten gelassen wurde, resultierten schöne, durchsichtige Prismen von monoklinem Habitus, die beim Stehen an der Luft nach einiger Zeit, beim Stehen im Exsiccator aber schnell verwitterten.

Das Bleisalz entstand aus der Amidosäure mit Bleikarbonat. Beim Eindunsten kommt es in undeutlechen, zu Krusten vereinigten Aggregaten heraus.

Verhalten zu Bromwasser.

Beim Vermischen der wässerigen Lösung der Toluidinsulfosäure III mit Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung und Auftreten des Bromgeruchs entstand ein weisser, flockiger Niederschlag, der, unter der Lupe betrachtet, aus kleinen Nädelchen bestand. Der Niederschlag schmolz beim Erwärmen in der Flüssigkeit. Aus Alkohol umkrystallisiert, resultierten schöne Nadeln, deren Schmelz-

punkt von 101° auf das symetrische Tribromtoluidin[1]) von der Konstitution:



hinweist.

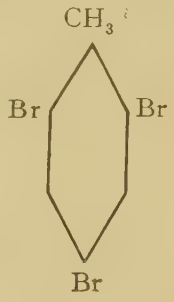
Dass wirklich dieses Produkt vorlag, konnte ich durch Zurückführung desselben auf das symetrische Tribromtoluol beweisen, das ich unter Benutzung des für die Darstellung von festen Diazoverbindungen angegebenen Verfahrens von Knoevenagl[2]) leicht in folgender Weise daraus erhielt.

2 g Tribromtoluidin wurden in 20 g absolutem Alkohol gelöst, vorsichtig mit 1,3 g konz. Schwefelsäure versetzt und zu der erkalteten Lösung nach und nach 0,8 g Amylnitrit zugegeben. In der Kälte fiel auf Zusatz von Aether die Diazoverbindung aus. Diese zeigte keine explosiven Eigenschaften, liess sich reiben und verbrannte auf dem Platinblech schnell und ohne Detonation unter Zurücklassung von Kohle.

Beim Kochen mit absolutem Alkohol zersetzte sie sich unter Stickstoffentwicklung. Aus der gelben Lösung fällte Wasser das Tribromtoluol in Form von Nädelchen aus, die aus Alkohol in schönen

[1]) Vgl. Neville und Winther B. 14. 1. 975
[2]) B. 23. 2. 2994 u. B. 28. 2. 2048.

Nadeln krystallisierten und den bei 66° liegenden Schmelzpunkt des symetrischen Tribromtoluols



zeigten.

Aus diesem ganzen Verhalten folgt nun schon, dass in der m-Toluidinsulfosäure III die m-Toluidinsulfosäure von Lorenz[1]) vorliegt.

Ein weiterer Beweis hierfür ergibt sich aber auch noch durch Zurückführbarkeit der m-Toluidinsulfosäure III auf die o-Toluolsulfosäure.

Diazotierung der m-Toluidinsulfosäure III.

Die trockene, fein pulverisierte Säure wurde in absolutem Alkohol suspendiert und dann ein kräftiger Strom salpetriger Säure unter den wiederholt angegegebenen Vorsichtsmassregeln solange durchgeleitet, bis sich eine Probe der gebildeten Diazoverbindung, die sich äusserlich wiederum kaum von dem Ausgangsmaterial unterscheiden lässt, beim Erwärmen in absolutem Alkohol vollständig klar löste.

Die Diazoverbindung zersetzte sich beim Erwärmen an der Luft nur langsam, schnell jedoch beim Erhitzen unter Druck, gab mit β-Naphtol einen roten Farbstoff und verbrannte schon bei der Berührung mit einem heissen Glasstab blitzschnell ohne Detonation

[1]) A. 172. 185.

unter Zurücklassung einer sehr voluminösen Kohle.

Der Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff geschah wie in den anderen beschriebenen Fällen durch Erwärmen der Diazoverbindung mit absolutem Alkohol unter einem Druck von 320 mm. Nachdem die Zersetzung der Diazoverbindung, die auch hier in ca. 2 Stunden unter lebhafter Stickstoffentwicklung und Rotfärbung der Lösung erfolgte, vollendet war, wurde aus der gebildeten freien Säure durch Absättigen mittelst Bariumkarbonat zunächst das Bariumsalz derselben hergestellt und aus diesem sodann in der schon mehrfach beschriebenen Weise das Kaliumsalz. Das letztere krystallisierte aus Alkohol in Form weisser Warzen und lieferte mit Phosphorpentachlorid ein öliges Sulfochlorid, wie es der o-Toluolsulfosäure eigentümlich ist.

Das

Sulfamid

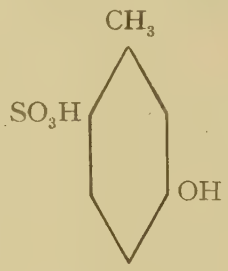
wurde aus dem Sulfochlorid durch Erwärmen mit Ammoniumkarbonat dargestellt und durch Umkrystallisieren aus Wasser und Alkohol in büschelförmig vereinigten Nadeln erhalten, die wie das o-Toluolsulfamid[1]) den Schmelzpunkt 153° zeigten.

Hierdurch ist nun also bewiesen, dass der m-Toluidinsulfosäure III eine Toluidin-o-sulfosäure ist und durchaus mit der von Lorenz beschriebenen m-Toluidinsulfosäure übereinstimmt. Für die letztere ist aber bisher noch zweifelhaft, ob sie die Sulfogruppe in Ortho- oder in Parastellung[2]) zur Amidogruppe enthält und ich bemühte mich daher

[1]) Beilstein, III. Aufl. II. B. S. 131.

[2]) Vgl. Einleitung S. 7.

die Frage dadurch zu entscheiden, dass ich prüfte, ob sich die m-Toluidinsulfosäure III auf die gut charakterisierte m-Kresolsulfosäure der Form



zurückführen lässt, die Claus[1]) beschreibt.

Zu diesem Zwecke kochte ich die Diazoverbindung der m-Toluidinsulfosäure III bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung mit Wasser und versuchte aus der erhaltenen tief dunkelrotbraunen Lösung durch Einengen die gut krystallisierende Säure von Claus zu erhalten. Letzteres war nun nicht möglich, obwohl ich allmählich die Concentrierung der Lösung bis zur Syrupsconsistenz fortsetzte und nach dem Vorgehen von Claus[2]) die Krystallisation durch Zusatz von Schwefelsäure zu erleichtern suchte. Auch nachdem ich das Bariumsalz, das ich aus der freien Kresolsulfosäure mit Bariumkarbonat gewonnen hatte, mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzte und das Filtrat zur Krystallisation eindampfte, kam die freie Säure nicht krystallisiert zur Abscheidung, obwohl ich den schliesslich erhaltenen rotbraunen Syrup tagelang im Exsiccator und längere Zeit in einer Kältemischung stehen liess.

[1]) Clauss, Krauss. B. 20. 2. 3090.

[2]) B. 20. 2. 3091.

Mit Eisenchlorid lieferte die vorhandene Kresolsulfosäure keine violette Färbung, welch letztere entstehen müsste, wenn die Kresolsulfosäure von Klaus vorhanden wäre, wie das nicht nur Claus und Kraus, sondern auch Engelhardt und Latchinoff beschrieben haben.

Durch diese negativen Resultate wurde ich dazu gedrängt, auch Amidosäure I in der gleichen Weise wie vorher Amidosäure III zu untersuchen.

Deshalb verkochte ich die Diazoverbindung von Amidosäure I bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung und suchte durch Eindampfen die entstandene m-Kresolsulfosäure krystallisiert zu erhalten. Das Eindampfen war im Vacuum vorgenommen worden, um eine event. Zersetzung zu vermeiden. Der zurückbleibende Syrup zeigte jedoch anfangs keine Neigung zum Krystallisieren, auch nach langem Stehen in einer Kältemischung noch nicht, Ein kleiner Teil des Syrups lieferte beim Erhitzen mit einem Ueberschuss von Bromwasser einen weissen, flockigen Niederschlag, der den konstanten Sm.P. 81° zeigte. Das beweist, dass Tribromkresol vorliegt, welches auch Claus und Dreher[1]) unter analogen Umständen erhalten haben. Charakteristisch unterscheidet sich von dieser Kresolsulfosäure die Kresolsulfosäure III, mit der unter denselben Bedingungen höchstens eine Trübung zu erhalten ist.

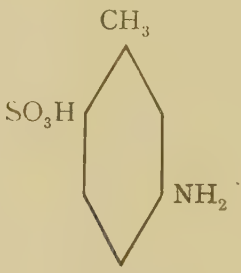
Um die syrupöse Kresolsulfosäure I endlich doch zum Krystallisieren zu bringen, stellte ich die Schaale in einen Vacuumexsiccator. Nach ca. 24 Stunden zeigten sich dann Krystalle; nach ca.

---

[1]) Journal für praktische Chemie 39, 360.

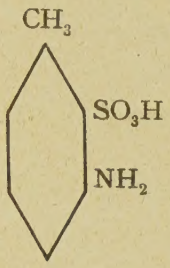
zwei Tagen war die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt. Dieser wurde auf einen Tonteller abgepresst, worauf schön weisse Krystalle, die den Sm.P. 85—91° zeigten, zurückblieben. Denselben Schmelzpunkt zeigte auch die Kresolsulfosäure, die ich nach der Methode von Claus und Krauss dargestellt und aus Wasser umkrystallisiert hatte. Dabei wiederholte sich auch hier die Erscheinung, dass die Säure nur sehr schwer wieder aus Wasser herauskrystallisierte.

Ein kleiner Teil der Kresolsulfosäure I in Wasser gelöst, gab mit wenig Eisenchlorid versetzt, eine violette Färbung; ein anderer Teil, und zwar eine konz. Lösung, gaben mit konz. Schwefelsäure nach dem Reiben mit dem Glasstabe einen weissen Niederschlag von Kresolsulfosäure vom Sm.P. 94°. Ganz die gleichen Beobachtungen hatte ich mit der Claus'schen Säure gemacht. Daraus ergibt sich, dass die vorliegende Kresolsulfosäure mit der von Claus identisch ist und dass somit die zu Grunde liegende Amidosäure I die Konstitution



haben muss. Daraus folgt aber weiter, dass die Säure

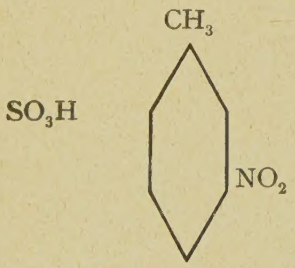
von Lorenz bezw. die m-Toluidinsulfosäure III die Konstitution



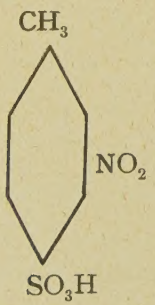
besitzt.

Die Sulfurierung von m-Nitrotoluol unter den von mir eingehaltenen Bedingungen führt daher zu folgenden Sulfosäuren:

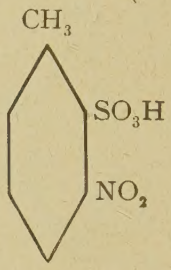
1. zur m-Nitrotoluolsulfosäure der Form:



2. zur m-Nitrotoluolsulfosäure der Form:



3. zur m-Nitrotoluolsulfosäure der Form:



Erstere wird überwiegend gebildet, die zweite in so geringer Menge, dass ich bei der Sulfurierung von 100 g m-Nitrotoluol nur 5 g des Kalisalzes isolieren konnte, Säure III wiederum in reichlicherer Menge.